

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 297 445  
A2

(2)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 88110065.5

(51)

Int. Cl.<sup>4</sup>: C07C 57/05 , C07C 57/055

(22)

Anmeldetag: 24.06.88

(30)

Priorität: 02.07.87 DE 3721865

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
04.01.89 Patentblatt 89/01

(94)

Benannte Vertragsstaaten:  
BE DE ES FR GB IT NL

(71)

Anmelder: BASF Aktiengesellschaft  
Carl-Bosch-Strasse 38  
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72)

Erfinder: Krabetz, Richard, Dr  
Unterer Waldweg 8  
D-6719 Kirchheim(DE)  
Erfinder: Duembgen, Gerd, Dr.  
Auerstrasse 14  
D-6700 Ludwigshafen(DE)  
Erfinder: Merger, Franz, Dr.  
Max-Slevogt-Strasse 25  
D-6710 Frankenthal(DE)  
Erfinder: Jaeger, Michael  
Holzgasse 22  
D-6707 Schifferstadt(DE)  
Erfinder: Thiessen, Fritz, Dr.  
Friedlandweg 15  
D-6700 Ludwigshafen(DE)  
Erfinder: Vogel, Herbert, Dr.  
Wolfgrubenweg 17  
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(54)

Verfahren zur Herstellung von Methacrylsäure.

(57) Methacrylsäure kann durch Gasphasenoxidation von Methacrolein oder Isobutyraldehyd an Mo- und P-enthaltenden Katalysatoren bei 250 bis 400°C unter Abkühlen des heißen Reaktionsgases unter 100°C, Absorbieren der Methacrylsäure in einer mit Wasser betriebenen Absorptionskolonne bei Temperaturen unter 100°C und teilweisem Rückführen in den Oxidationsreaktor nach Zumischen von Methacrolein oder Isobutyraldehyd und Sauerstoff, mit Vorteil hergestellt werden, wenn man dem Reaktionsabgas in den unteren zwei Dritteln der Absorptionskolonne eine Menge an Methacrolein oder Isobutyraldehyd, die der Menge des in der Reaktion verbrauchten Menge des Methacroleins oder Isobutyraldehyd gleich ist, zusammen mit Polymerisationssinhibitoren in flüssiger Form zufügt und aus dem Reaktionsabgas unterhalb der Zuführungsstelle des frischen Methacroleins bzw. Isobutyraldehyds oder nach der Absorptionskolonne einen Seitenstrom abzweigt, aus dem in einer mit Wasser bei Temperaturen unter 10°C betriebenen Waschkolonne das nicht umgesetzte Methacrolein bzw. Isobutyraldehyd ausgewaschen und als wässrige Lösung auf den Kopf der Absorptionskolonne gegeben wird.

EP 0 297 445 A2

## Verfahren zur Herstellung von Methacrylsäure

Es ist bekannt, Methacrylsäure durch Gasphasenoxidation von Methacrolein oder Isobutyraldehyd mit Sauerstoff- und Wasserdampf-enthaltenden Gasgemischen an Molybdän- und Phosphor-haltigen Katalysatoren herzustellen.

Die meisten bekannten Verfahren zur Herstellung von Methacrylsäure gehen von Methacrolein aus, das durch katalytische Oxidation von Isobutylen oder tert. Butanol erhalten wird. In dem als "first-second connected process" bezeichnetem Verfahren wird das Reaktionsgas der primären Oxidationsstufe, in der Isobutylen oder tert. Butanol zu Methacrolein umgesetzt wurde, ohne Isolierung des gebildeten Methacroleins direkt in die sekundäre Oxidationsstufe eingespeist, in der das Methacrolein zu Methacrylsäure an Mo- und P-haltigen Heteropolysäuren oxidiert wird. Bei dem alternativen "first-second separated process" wird das in der primären Oxidationsstufe erzeugte Methacrolein aus dem Reaktionsgas abgetrennt, mit O<sub>2</sub> bzw. Luft, Wasserdampf und einem Inertgas gemischt und dann der sekundären Oxidationsstufe zugeführt. Andere Verfahren gehen von Isobutyraldehyd oder von Methacrolein aus, das durch Kondensation von Propanal und Formaldehyd in Gegenwart von sek. Aminen oder Aminen als Katalysatoren erhalten wurde. Die Problematik bei allen genannten Prozessen besteht darin, daß

a) mit dem in den primären Stufen erzeugten Methacrolein auch reaktionsbedingt hochsiedende Nebenprodukte gebildet werden, die die Aktivität und Selektivität der Katalysatoren der sekundären Oxidationsstufe reduzieren und durch Abscheidung in feindisperser Form einen Anstieg des Druckverlustes verursachen.

b) mit den bekannten Katalysatoren für die Methacrolein-Oxidation kein vollständiger Umsatz des Methacroleins in der sekundären Oxidationsstufe erreicht wird, so daß das nicht umgesetzte Methacrolein aus wirtschaftlichen Gründen isoliert und in die Oxidationsstufe zurückgeführt werden muß. Die starke Neigung des in der sekundären Oxidationsstufe erzeugten, Methacrolein und ungesättigte Hochsieder enthaltenden Produktgemisches zu polymerisieren und schwer abtrennbare Aerosole zu bilden, führt leicht zu Feststoffabscheidungen in den nachfolgenden Kühlzonen und Wärmetauschern und damit zu einem Anstieg der Druckverluste nach oft kurzen Betriebszeiten. Außerdem können die Hochsieder als Aerosole mit den rückgeführten Methacrolein-haltigen Gasströmen in die Oxidationsstufe gelangen und dort die unter (a) angeführten Schwierigkeiten auslösen.

Es wurden verschiedene Vorschläge zur Lösung dieser Probleme gemacht, die jedoch nicht befriedigen und im allgemeinen nur auf die 2-Stufen-Prozesse auf Basis Isobutylen-tert. Butanol ausgerichtet sind.

Für den "first-second connected process" wird beispielsweise in der US-PS 4 558 028 vorgeschlagen, druckverlustarme Hohlzylinder einer definierten Zusammensetzung als Katalysatoren in der Methacrolein-Oxidationsstufe einzusetzen, um die negativen Auswirkungen einer Abscheidung von hochsiedenden Nebenprodukten, wie Terephthalsäure und teerartiger Gemische, zu mildern. Durch diese Maßnahme wird jedoch keine grundsätzliche Lösung des Gesamtproblems erreicht, da die Adsorption bzw. Abscheidung auf dem Katalysator nicht verhindert wird. Um die Polymerisatabscheidung in den kritischen Kühlzonen nach der sekundären Oxidationsstufe und das Durchschlagen von Aerosolen zu unterbinden, wird in der GB-PS 2 116 963 für den gleichen Prozeß vorgeschlagen, das auf 250°C abgekühlte Reaktionsgas aus dem Oxidationsreaktor in einem mit Siebböden ohne Ablaufstutzen versehenen Kühlturm mit einer wäßrigen Methacrylsäurelösung rasch auf etwa 50°C abzukühlen und das als Aerosol die Kühlzone verlassende Abgas in einem Venturiwäscher bei etwa 40°C mit einer wäßrigen Methacrylsäurelösung zu waschen, bevor es einem Methacrylsäure-Absorber zugeführt wird. Ein Teil des Methacrolein-haltigen Abgases des Absorbers wird in einem dritten Oxidationsreaktor umgesetzt, aus dem Restteil des Abgases wird in einem mit Wasser bei 10 bis 15°C betriebenen Absorber das Methacrolein ausgewaschen. Insgesamt ist das Verfahren der GB-PS 2 116 963 apparativ sehr aufwendig und mit Wertproduktverlusten von mindestens 1 Mol% verbunden.

In den für den "first-second separated process" typischen Verfahren der GB-PS 2 041 930 und 2 045 759 wird das in der primären Oxidationsstufe aus Isobutylen erzeugte Methacrolein zusammen mit der Hauptmenge der organischen Nebenprodukte in zwei Absorptionsstufen aus dem Reaktionsgas ausgewaschen, gemäß der GB-PS 2 041 930 als wäßrige Lösung auf das obere Ende einer Abstreifkolonne aufgegeben und dort mit Kreisgas der sekundären Oxidationsstufe bei Sumpftemperaturen von 120°C ausgetrieben. Das mit Methacrolein und Wasserdampf beladene Kreisgas wird direkt dem Oxidationsreaktor zugeführt. Auch bei diesem Verfahren kann nicht ausgeschlossen werden, daß als Katalysatorgift wirkende hochsiedende Nebenprodukt in die sekundäre Oxidationsstufe gelangen, da die wäßrige Methacroleinlösung am oberen Ende der Abstreifkolonne zugegeben wird. Das Reaktionsgas des sekundären Oxidationsreaktors wird gemäß der GB-PS 2 045 759 direkt oder nach indirekter Abkühlung auf 150°C in einen Kühlturm

eingeführt und dort mit einem im Kreis geführtem Flüssigkeitsstrom auf etwa 40° C abgeschreckt, das Methacrolein-, Wasser- und Nebenprodukte enthaltenden Abgas des Kühlturms wird in die Oxidationsstufe zurückgeführt. Nach den Angaben der GB-PS 2 116 963 sind die Maßnahmen der GB-PS 2 045 759 nicht geeignet, die Abscheidung von polymeren Feststoffen in den Kühlzonen und die Bildung von Aerosolen  
 5 bzw. deren Einführung in den Oxidationsreaktor zu verhindern.

Die EP-OS 194 620 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Methacrylsäure durch Gasphasenoxidation von Methacrolein, das durch Umsetzen von Propanal mit Formaldehyd gewonnen ist und das als störende bzw. hochsiedende Nebenprodukte u.a. 2-Methylpentenal, dimeres Methacrolein, 2-Methylpentenal, 3-Methoxy-isobutyraldehyd neben 0,5 bis 3 Gew.% Wasser und geringe Mengen an Methanol,  
 10 Formaldehyd und Propionaldehyd enthält. Es wird empfohlen, das Methacrolein vor der Einführung in den Oxidationsreaktor durch Absorption oder Destillation so zu reinigen, daß die Konzentration der sauerstoffhaltigen und/oder ungesättigten Verbindungen mit mehr als 4 C-Atomen in der Gasmischung kleiner als 0,2 Gew.%, bezogen auf das Methacrolein, ist. Im übrigen sind dieser EP-OS keine Maßnahmen zur Verhinderung von Feststoffabscheidungen in den kritischen Kühlzonen und der Aerosolbildung bei der Isolierung der  
 15 Methacrylsäure und des nicht umgesetzten Methacroleins zu entnehmen, die über die bereits besprochenen Vorschläge hinausgehen.

Im Laufe der weiteren Bearbeitung des zuletzt genannten Verfahrens hat es sich gezeigt, daß eine Vorreinigung des Methacroleins gemäß der Lehre der EP-OS 194 620 nicht völlig ausreicht, um im technischen Dauerbetrieb temporäre oder irreversible Vergiftungen der Oxidationskatalysatoren durch Verunreinigungen des Methacroleins auszuschließen, wenn die bekannten Maßnahmen zur Isolierung der Methacrylsäure und des nicht umgesetzten Methacroleins sowie der Einführung des frischen Methacroleins in die  
 20 Oxidationsstufe angewandt werden.

Es wurde nun ein Verfahren zur Herstellung von Methacrylsäure durch Gasphasen-Oxidation von Methacrolein oder Isobutyraldehyd mit Sauerstoff- und Wasserdampf-enthaltenden Gasgemischen an Molybdän- und Phosphor-enthaltenden Katalysatoren bei Temperaturen von 250 bis 400° C gefunden, bei  
 25 dem das heiße Reaktionsgas des Oxidationsreaktors auf Temperaturen unter 100° C abgekühlt, zur Absorption der gebildeten Methacrylsäure durch eine mit Wasser bei Temperaturen unter 100° C betriebene Absorptionskolonne (1) geleitet und nach Zumischen der den verbrauchten Mengen Methacrolein oder Isobutyraldehyd und Sauerstoff entsprechenden Mengen dieser Stoffe zum Teil in den Oxidationsreaktor zurückgeführt wird. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß eine Menge an Methacrolein oder  
 30 Isobutyraldehyd die gleich der in der Reaktion verbrauchten Menge an Methacrolein oder Isobutyraldehyd ist, zusammen mit Polymerisationsinhibitoren dem Reaktorgas in den unteren zwei Dritteln der Absorptionskolonne (1) in flüssiger Form geführt und aus dem Reaktorabgas in Strömungsrichtung vor der Zuführungsstelle des frischen Methacroleins bzw. Isobutyraldehyds oder nach der Absorptionskolonne (1) ein Seitenstrom abgezweigt wird, aus dem in einer mit Wasser bei Temperaturen von 0 bis < 10° C betriebenen Waschkolonne (2) das nicht umgesetzte Methacrolein oder Isobutyraldehyd ausgewaschen und als wäßrige  
 35 Lösung auf den Kopf der Absorptionskolonne (1) aufgegeben wird. In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird das heiße Abgas des Oxidationsreaktors zunächst indirekt auf Temperaturen von 220 bis 260° C gekühlt und dann mit der anfallenden wäßrigen Methacrylsäurelösung in einem mit Sprühdüsen versehenen Quenchrohr rasch auf Temperaturen von mehr als 70 bis etwa 80° C abgekühlt. Als Polymerisationsinhibitoren sind z.B. Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether, Benzochinon und ihre Kombinationen mit z.B. Diphenylamin geeignet.

Durch die erfindungsgemäßen Maßnahmen wird sowohl die Polymerisatabscheidung und die Bildung Methacrylsäure und Hochsieder enthaltender Aerosole in den Kühlzonen praktisch völlig unterdrückt, als  
 45 auch eine temporäre oder irreversible Leistungsminderung der Oxidationskatalysatoren durch hochsiedende oder als Katalysatorgift wirkende leichtsiedende Verunreinigungen des frisch zugeführten Methacroleins bzw. Isobutyraldehyds weitgehend vermieden.

Das neue Verfahren zur Herstellung von Methacrylsäure durch Gasphasenoxidation von Methacrolein oder Isobutyraldehyd zeichnet sich durch geringe Verluste bei der Abtrennung der Methacrylsäure und der  
 50 Rückgewinnung und Rückführung des nicht umgesetzten Methacroleins und/oder Isobutyraldehyds. Es wird im folgenden anhand der Skizzen 1 und 2 erläutert:

Das aus dem Oxidationsreaktor (4) austretende im allgemeinen 300 bis 340° C heiße Reaktionsgas (7) wird in einer bevorzugten Ausführungsform zunächst in einem Wärmetauscher (5) auf 220 bis 260° C, vorzugsweise auf 230 bis 250° C gekühlt, wobei herkömmliche mit Druckwasser oder anderen Kühlmedien  
 55 betriebene Wärmetauscher, beispielsweise Röhren-Wärmetauscher eingesetzt werden können, deren spezifische Wärmetausch-Fläche vorteilhaft mehr als 200 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> beträgt und die sich unmittelbar, d.h. ohne größeren nicht gekühlten Zwischenraum, an den unteren Rohrboden des Oxidationsreaktors anschließen, um eine nichtkatalytische Nachverbrennung des methacroleinhaltigen Reaktionsgases zu verhindern. Rohr-

bündelreaktoren für die katalytische Umsetzung des Methacroleins, deren am Gasausgang liegender und mit inerten Füllkörpern gefüllter Rohrteil einen getrennten Kühlmittelkreislauf aufweist, sind ebenfalls geeignet. Das vorgekühlte Reaktionsgas (8) wird anschließend in einem mit Sprühdüsen ausgerüsteten Quenchrohr (6) mit der anfallenden wäßrigen Methacrylsäurelösung rasch auf eine Temperatur von mehr als 70 bis etwa 80 °C abgekühlt, bevor es in die Absorptionskolonne (1) für die Methacrylsäure eintritt. Es wurde überraschend gefunden, daß bei Einhaltung der Grenztemperatur von mehr als 70 bis 80 °C im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens sowohl die Abscheidung von Polymerisat als auch die Bildung von Aerosolen praktisch vollständig unterdrückt wird. Im Gegensatz zu den Lehren der GB-PS 2 116 963 ist es dabei nicht erforderlich, den Quenchvorgang in einem mit Siebböden ohne Ablaufstutzen ausgerüsteten Kühlturm mit nachgeschaltetem Venturiwäscher vorzunehmen. Es kann zwar zweckmäßig sein, als Quenchrohr ein Venturirohr einzusetzen, um den Kontakt zwischen der Gasphase und der Polymerisationsinhibitoren enthaltenden Flüssigphase zu intensivieren; diese Maßnahme ist jedoch nicht erfindungswesentlich, da sie die Aerosolbildung nicht verhindert, wenn die Quenchtemperatur merklich weniger als 70 °C beträgt. Aus dem gequenchten Reaktionsgas (9) wird in dem Absorber (1) die Methacrylsäure zusammen mit mittel- und hochsiedenden Nebenprodukten, wie Essig-, Propion-, Acryl-, Malein-, Fumar- und Citraconsäure, Formaldehyd und Ameisensäure bei Temperaturen von mehr als 70 bis etwa 80 °C und Drücken von etwa 1,1 bis 2 bar ausgewaschen. Die Art des Absorbers (1) ist nicht erfindungswesentlich. Geeignet sind z.B. mit Füllkörpern, wie Raschigringen, gefüllte Kolonnen sowie auch Sieb- oder Lochbodenkolonnen mit oder ohne Ablaufstutzen. Als Absorptionsmittel dient Wasser, das zusammen mit Polymerisationsinhibitoren zunächst auf den Kopf des Absorbers (2) aufgegeben wird, um das nicht umgesetzte Methacrolein aus dem Zweigstrom (10) bzw. (11) und (12) des Reaktionsgases auszuwaschen; das methacroleinhaltige Abwasser (13) des Absorbers (2) wird auf den Kopf bzw. die oberen Böden des Methacrylsäure-Absorbers (1) gepumpt, wo das gelöste Methacrolein desorbiert und zusammen mit dem wasserdampfgesättigten Abgas des Absorbers (1) in den Oxidationsreaktor (4) als Kreisgas (14) zurückgeführt wird. Ein erfindungswesentliches Merkmal ist die Einleitung des frischen Methacroleins in die Absorptionskolonne (1). Es wurde überraschend gefunden, daß die Leistung der bekannten Katalysatoren für die Methacroleinoxidation nicht unabhängig davon ist, in welcher Form und an welcher Stelle das Methacrolein in den Oxidationsreaktor eingeführt wird. Das gilt insbesondere für ein Methacrolein, das durch Kondensation von Propanal mit Formaldehyd in Gegenwart von sek. Aminen oder Aminen hergestellt wird. Wurde das Methacrolein nach dem Absorber (1) für die Methacrylsäure durch Verdampfung in das Kreisgas eingebracht, so war die Katalysatorleistung schlechter, als wenn das Methacrolein flüssig oder als wäßrige Lösung, d.h. in flüssiger Form, in die unteren zwei Drittel der Absorptionskolonne (1) eingeführt wurde.

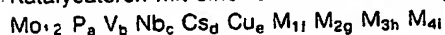
Die Abzweigung eines Seitenstroms (10) bzw. (11) aus dem Reaktionsgas ist notwendig, um die gebildeten Kohlenoxide mit dem nicht verbrauchten Sauerstoff und den nicht kondensierbaren Inertgasen auszuschleusen. Sie können einer katalytischen oder thermischen Verbrennungsanlage zugeführt werden. Der Seitenstrom kann wahlweise nach dem Methacrylsäureabsorber (1) oder unterhalb der Zuführungsstelle für das frische Methacrolein abgezweigt werden. Im letzten Fall wird der Zweigstrom zunächst in den Absorber (3) geleitet, um die Methacrylsäure mit Wasser bei Temperaturen unter 70 °C auszuwaschen, bevor er dem Absorber (2) zugeführt wird. Ein Vorteil dieser bevorzugten Ausführungsform ist z.B. die Senkung des Betriebsdruckes.

Die aus dem Sumpf der Absorber (1) und (3) abgezogene 10 bis 20 %ige wäßrige Methacrylsäurelösung (16) enthält im allgemeinen nur geringe Mengen Methacrolein von maximal 3 Gew.%, bezogen auf die in der Lösung enthaltene Methacrylsäure. Diese Restmenge an Methacrolein kann z.B. mit Luft oder Inertgasen ausgetrieben und dem Kreisgas zugemischt werden.

Das in den Oxidationsreaktor zurückgeführte Kreisgas enthält neben der erforderlichen Menge Methacrolein und Wasserdampf sehr geringe Mengen an Leichtsiedern, wie Acetaldehyd, Aceton, Acrolein und Propionaldehyd. Nach Zumischen einer der verbrauchten Sauerstoffmenge gleichen Menge Sauerstoff als Reinsauerstoff oder Luft besitzt das Synthesegas meist die Zusammensetzung 3 bis 7 Vol% Methacrolein, 5 bis 10 Vol% O<sub>2</sub>, 15 bis 30 Vol% H<sub>2</sub>O, weniger als 0,1 Vol.% Leichtsieder und als Rest Inertgase, wie N<sub>2</sub>, CO und CO<sub>2</sub>.

Die Umsetzung des Methacroleins erfolgt im allgemeinen bei Temperaturen von 250 bis 400 °C, Raumbelastungen von 500 bis 2000 h<sup>-1</sup> und Drücken von 1 bis 3 bar. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Raumbelastung und die Reaktionstemperatur so zu wählen, daß der Methacroleinumsatz im einfachen Durchgang 50 bis 80 Mol%, vorzugsweise 55 bis 75 Mol% beträgt. Die Katalysatoren enthalten im allgemeinen neben Mo und P noch andere Komponenten und weisen die Struktur von Heteropolysäuren und deren Salze auf. Besonders geeignete Katalysatoren enthalten Mo, P, V oder Nb, mindestens ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, ein oder mehrere Elemente aus der Gruppe Cu, Ag, Au, Fe, Co, Ni, Mn, Cr, Zr, Ge, Se, Te, Ti, In, Ga, Zn, Cd, Hg, seltene Erden, Rh, Re, Sb, U, B, As und/oder W und einen inerten

Träger. Besonders wirksam unter den Betriebsbedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens haben sich Katalysatoren mit einer Zusammensetzung erwiesen, die durch die allgemeine Formel



wiedergegeben wird

5 in der

$\text{M}_1$  für K, Rb und/oder Tl

$\text{M}_2$  für Be, Mg, Ca, Sr und/oder Ba

$\text{M}_3$  für Fe, Ni, Co, Ag, Zn, Seltene Erden, Re, Mn, Ta, Ge, Si, Te, Se, In, W, Rh und/oder Sb

$\text{M}_4$  für As und/oder B

10 a für 0,1 bis 4

b für 0 bis 4, vorzugsweise 0,05 bis 2

c für 0 bis 4

b + c für 0,05 bis 4

d für 0 bis 3, vorzugsweise 0,5 bis 2

15 e für 0 bis 2, vorzugsweise 0,05 bis 1

f für 0 bis 3

g für 0 bis 3

d + f für 0,05 bis 3, vorzugsweise 0,5 bis 3

h für 0 bis 2

20 e + h für 0,05 bis 2, vorzugsweise 0,05 bis 1

i für 0 bis 2

k für die Anzahl der Sauerstoffatome, die für die formale Absättigung der Valenzen der übrigen Elemente erforderlich ist, stehen.

25 Derartige Katalysatoren sind verhältnismäßig unempfindlich gegen Verunreinigungen des Methacroleins und erzeugen weniger höhersiedende Aldehyde wie Furfurol, die bei der extraktiven und destillativen Reinigung der Methacrylsäure schlecht abzutrennen sind.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens gegenüber den bekannten Verfahren werden durch das folgend Beispiel näher erläutert.

30

Beispiel

In einer Apparatur die der in Abb. 1 skizzierten apparativen Anordnung entspricht, wurde Methacrolein in der Gasphase an einem Katalysator der formelmäßigen Zusammensetzung

35  $\text{Mo}_{0.2} \text{P}_{1.9} \text{V}_1 \text{Cs}_{1.9} \text{Cu}_{0.5} \text{Rh}_{0.008} \text{O}_x$

zu Methacrylsäure oxidiert. Die Testbedingungen sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

40

45

50

55

Tabelle 1

Reaktor (4)	Rohrlänge 3 m. Durchmesser 26 mm
Druck Eingang Reaktor (4)	1,35 bar
Reaktionstemperatur	315 °C
Katalysatorfüllmenge	1 l (Hohlzylinder 6 x 6 x 2 mm)
Frischlufthmenge	258 Nl/Std.
Flüssig zugeführte Methacroleinmenge	118 g/Std.
Kreisgasmenge	900 Nl/Std.
Waschwasser auf Methacroleinabsorber (2)	1104 g/Std.
Austrittstemperatur des Reaktionsgases aus dem Wärmetauscher (5)	240 °C
Gastemperatur am Ausgang Quenchrohr (6)	80 °C
Kopfentemperatur des Methacrylsäure-Absorbers (1)	72 °C
Temperatur des Methacroleinabsorbers (2)	4 °C

Das flüssig (unverdünnt) in der Mitte des Methacrylsäureabsorbers eingeführte Methacrolein enthielt 96,3 Gew.% Methacrolein, 2,1 Gew.% Wasser, 1,1 Gew.% Methanol, 0,2 Gew.% Propanal, 0,22 Gew.% Hochsieder, wie dimeres Methacrolein, sowie etwa 150 ppm N-haltige Verbindungen. Aus der Analyse des Abgasstromes aus dem Methacroleinabsorber (15) und der ausgeschleusten wäßrigen Methacrylsäurelösung (16) errechnete sich ein Umsatz von 98,5 Mol% und eine Methacrylsäureausbeute von 83,4 Mol%, beide Werte bezogen auf das frisch zugeführte Methacrolein. Der Umsatz im einfachen Durchgang betrug 59,9 Mol% und blieb über 4 Wochen Testzeit praktisch unverändert. Eine Aerosolbildung wurde nicht beobachtet. Der Druckverlust der Kolonnen und des Oxidationsreaktors blieb innerhalb der Testzeit konstant. Auch nach Austausch der Lochbodenkolonne gegen eine mit Raschigringen gepackte Füllkörperkolonne wurde kein Anzeichen für eine Feststoffablagerung in dem Methacrylsäureabsorber (1) festgestellt.

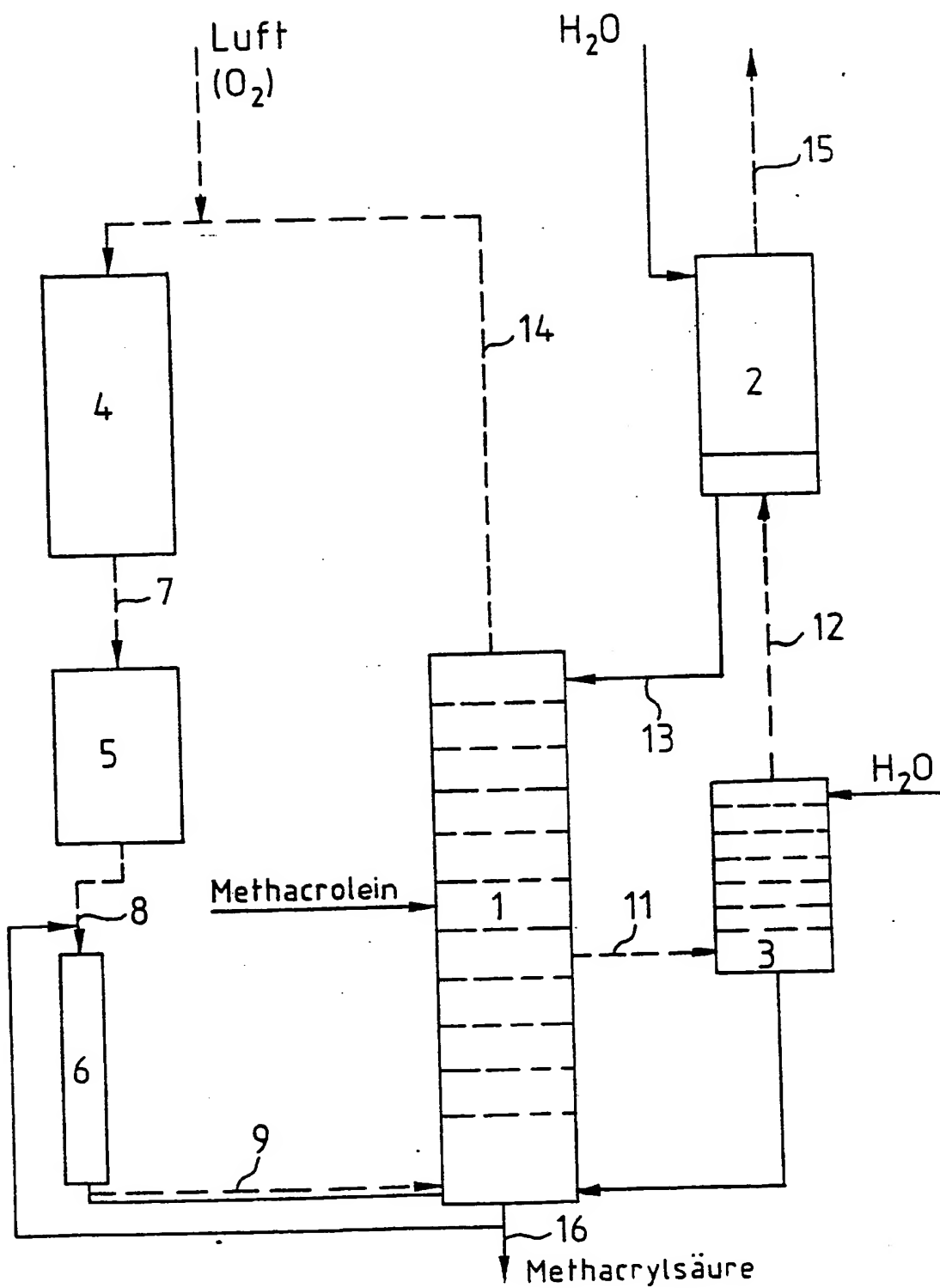
## Vergleichsbeispiel a

Beispiel 1 wurde mit der Änderung wiederholt, daß das Methacrolein nicht flüssig in die Absorptionskolonne (1) eindosiert wurde, sondern über einen Verdampfer gasförmig in das Kreisgas eingebracht wurde. Innerhalb von 3 Tagen verschlechterte sich der Umsatz im einfachen Durchgang von 60 Mol% auf unter 50 Mol% unter stetigem Anstieg der Methacroleinkonzentration im Kreisgas (14) bzw. im Zweigstrom 10 und in der Sumpflösung des Methacroleinabsorbers (2).

## Vergleichsbeispiel b

In einem weiteren Versuch wurde die Quenchtemperatur von 80 °C auf 45 °C abgesenkt. Diese Maßnahme bewirkte eine visuell erkennbare Nebelbildung in dem Abgasstrom des Quenchrohres. Das austretende Aerosol durchzog den Methacrylsäureabsorber und wurde mit dem Kreisgas zum Reaktor zurückgeführt. Der Druckverlust eines dem Reaktor vorgeschalteten Filters stieg innerhalb von 10 Tagen um 0,5 bar an. Der Versuch wurde daraufhin abgebrochen.

FIG. 2



## Vergleichsbeispiel c

In einem weiteren Versuch wurde die Kühlmitteltemperatur des Wärmetauschers (5) soweit abgesenkt, daß das Reaktionsgas auf eine Temperatur von 200 °C abgekühlt wurde. Innerhalb einer Woche stieg daraufhin der Druckverlust des Wärmetauschers so stark an, daß der Versuch abgebrochen werden mußte. Bei der anschließenden Inspektion des Wärmetauscherrohres zeigte es sich, daß die Innenwand mit einer schwarzbraunen Feststoffmasse verkrustet war.

## 10 Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Methacrylsäure durch Gasphasenoxidation von Methacrolein oder Isobutyraldehyd mit Sauerstoff- und Wasserdampfenthaltenden Gasgemischen an Molybdän- und Phosphor-enthaltenden Katalysatoren bei Temperaturen von 250 bis 400 °C, wobei das heiße Reaktionsgas des Oxidationsreaktors auf Temperaturen unter 100 °C abgekühlt, zur Absorption der gebildeten Methacrylsäure durch eine mit Wasser bei Temperaturen unter 100 °C betriebene Absorptionskolonne (1) geleitet und nach Zumischen der den verbrauchten Mengen Methacrolein oder Isobutyraldehyd und Sauerstoff entsprechenden Mengen dieser Stoffe zum Teil in den Oxidationsreaktor zurückgeführt wird, dadurch gekennzeichnet, daß eine Menge an Methacrolein oder Isobutyraldehyd, die gleich der Menge des in der Reaktion verbrauchten Methacrolein oder Isobutyraldehyd ist, zusammen mit Polymerisationsinhibitoren dem Reaktorabgas in den unteren zwei Dritteln der Absorptionskolonne (1) in flüssiger Form zugeführt und aus dem Reaktorabgas in Strömungsrichtung vor der Zuführungsstelle des frischen Methacroleins bzw. Isobutyraldehyd oder nach der Absorptionskolonne (1) ein Seitenstrom abgezweigt wird, aus dem in einer mit Wasser bei Temperaturen von 0 bis < 10 °C betriebenen Waschkolonne (2) das nicht umgesetzte Methacrolein oder Isobutyraldehyd ausgewaschen und als wäßrige Lösung auf den Kopf der Absorptionskolonne (1) gegeben wird.

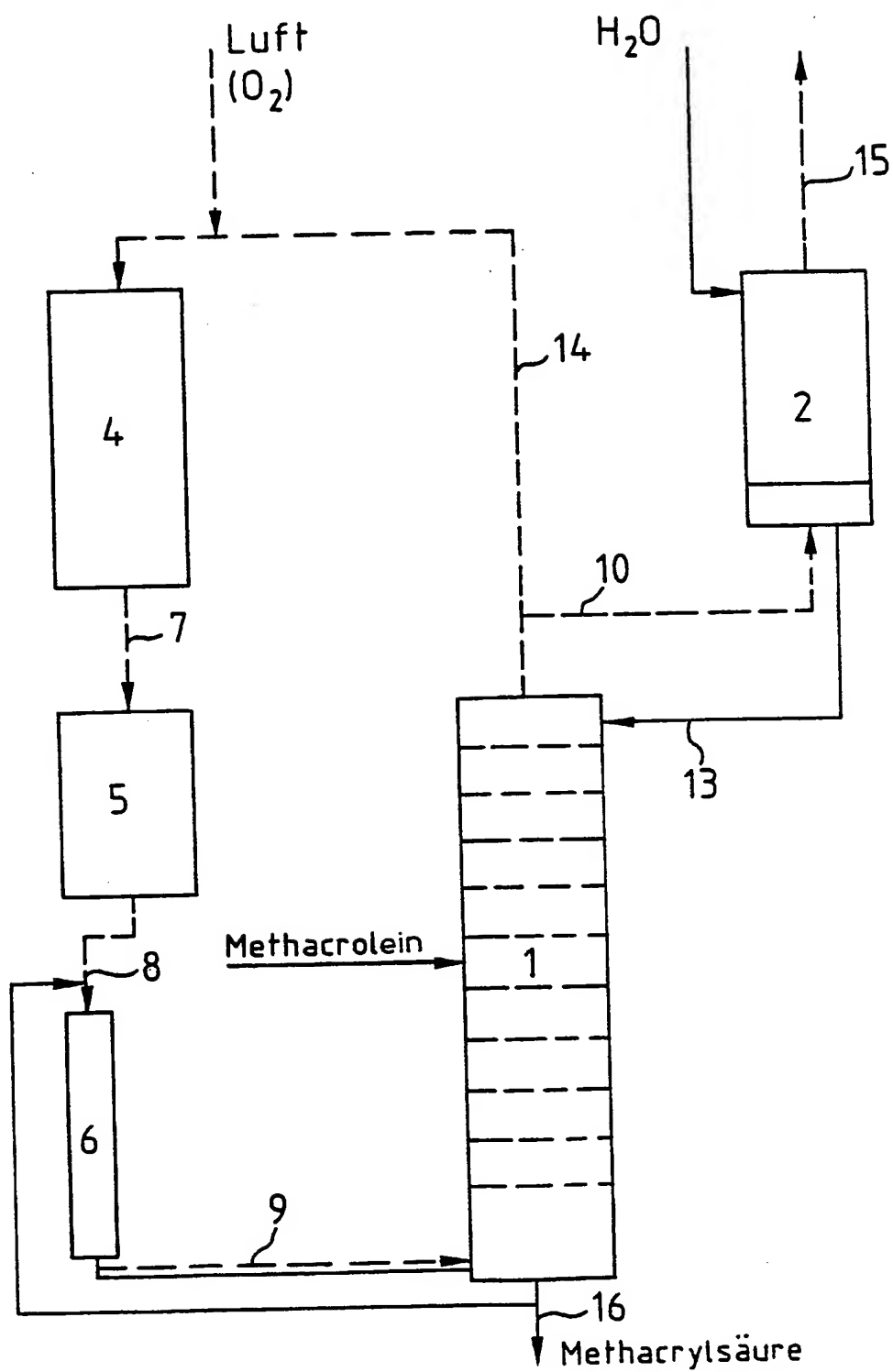
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das heiße Reaktionsgas des Oxidationsreaktors zunächst indirekt auf Temperaturen von 220 bis 260 °C abgekühlt und dann mit der anfallenden Methacrylsäurelösung in einem mit Sprühdüsen versehenen Quenchrohr rasch auf Temperaturen von mehr als 70 bis etwa 80 °C abgekühlt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Seitenstrom des Reaktionsgases in Strömungsrichtung vor der Zuführungsstelle für das frische Methacrolein bzw. Isobutyraldehyd abgezweigt und zuerst zum Auswaschen der Methacrylsäure in eine mit Wasser bei weniger als 70 °C betriebene Kolonne (3) geleitet und dann der Waschkolonne (2) zum Abtrennen von restlichem Methacrolein zugeführt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren mit Methacrolein durchgeführt wird, das durch Kondensation von Propanal mit Formaldehyd in Gegenwart von sek. Aminen oder Aminen hergestellt ist.



FIG. 1



(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 297 445**  
**A3**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 88110065.5

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>: C07C 57/05 , C07C 57/055

(22) Anmeldetag: 24.06.88

(30) Priorität: 02.07.87 DE 3721865

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
04.01.89 Patentblatt 89/01(84) Benannte Vertragsstaaten:  
BE DE ES FR GB IT NL(88) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten  
Recherchenberichts: 18.10.89 Patentblatt 89/42(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft  
Carl-Bosch-Strasse 38  
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: Krabetz, Richard, Dr  
Unterer Waldweg 8  
D-6719 Kirchheim(DE)  
Erfinder: Duembgen, Gerd, Dr.  
Auerstrasse 14  
D-6700 Ludwigshafen(DE)  
Erfinder: Merger, Franz, Dr.  
Max-Slevogt-Strasse 25  
D-6710 Frankenthal(DE)  
Erfinder: Jaeger, Michael  
Holzgasse 22  
D-6707 Schifferstadt(DE)  
Erfinder: Thlessen, Fritz, Dr.  
Friedlandweg 15  
D-6700 Ludwigshafen(DE)  
Erfinder: Vogel, Herbert, Dr.  
Wolfsgrubenweg 17  
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von Methacrylsäure.

(57) Methacrylsäure kann durch Gasphasenoxidation von Methacrolein oder Isobutyraldehyd an Mo- und P-enthaltenden Katalysatoren bei 250 bis 400 °C unter Abkühlen des heißen Reaktionsgases unter 100 °C, Absorbieren der Methacrylsäure in einer mit Wasser betriebenen Absorptionskolonne bei Temperaturen unter 100 °C und teilweisem Rückführen in den Oxidationsreaktor nach Zumischen von Methacrolein oder Isobutyraldehyd und Sauerstoff, mit Vorteil hergestellt werden, wenn man dem Reaktionsgas in den unteren zwei Dritteln der Absorptionskolonne eine Menge an Methacrolein oder Isobutyraldehyd, die der Menge des in der Reaktion verbrauchten Menge des Methacroleins oder Isobutyraldehyd gleich ist, zusammen mit Polymerisationsinhibitoren in flüssiger Form zufügt und aus dem Reaktionsabgas unterhalb der Zuführungsstelle des fri-

schen Methacroleins bzw. Isobutyraldehyds oder nach der Absorptionskolonne einen Seitenstrom abzweigt, aus dem in einer mit Wasser bei Temperaturen unter 10 °C betriebenen Waschkolonne das nicht umgesetzte Methacrolein bzw. Isobutyraldehyd ausgewaschen und als wäßrige Lösung auf den Kopf der Absorptionskolonne gegeben wird.

EP 0 297 445 A3



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 88 11 0065

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
A, D	DE-A-3 002 660 (HALCON RESEARCH AND DEVELOPMENT) * Anspruch 1 *; & GB - A - 20 41930 (Kat. D) ---	1	C 07 C 57/05 C 07 C 57/055
A	GB-A-2 024 201 (NIPPON ZEON) * Anspruch 1 * ---	1	
A	DE-C- 875 194 (BASF) * Beispiele 1,2 * -----	4	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 07 C 51/25 C 07 C 57/05 C 07 C 57/055
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 13-07-1989	Prüfer KNAACK
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

**0 297 445  
A2**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 88110065.5

(51)

Int. Cl.<sup>4</sup>: **C07C 57/05 , C07C 57/055**

(22)

Anmeldetag: 24.06.88

(30)

Priorität: 02.07.87 DE 3721865

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
04.01.89 Patentblatt 89/01

(94)

Benannte Vertragsstaaten:  
BE DE ES FR GB IT NL

(71)

Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**  
**Carl-Bosch-Strasse 38**  
**D-6700 Ludwigshafen(DE)**

(72)

Erfinder: **Krabetz, Richard, Dr**  
**Unterer Waldweg 8**  
**D-6719 Kirchheim(DE)**  
Erfinder: **Duembgen, Gerd, Dr.**  
**Auerstrasse 14**  
**D-6700 Ludwigshafen(DE)**  
Erfinder: **Merger, Franz, Dr.**  
**Max-Slevogt-Strasse 25**  
**D-6710 Frankenthal(DE)**  
Erfinder: **Jaeger, Michael**  
**Holzgasse 22**  
**D-6707 Schifferstadt(DE)**  
Erfinder: **Thiessen, Fritz, Dr.**  
**Friedlandweg 15**  
**D-6700 Ludwigshafen(DE)**  
Erfinder: **Vogel, Herbert, Dr.**  
**Wolfsgrubenweg 17**  
**D-6700 Ludwigshafen(DE)**

### (54) Verfahren zur Herstellung von Methacrylsäure.

(57) Methacrylsäure kann durch Gasphasenoxidation von Methacrolein oder Isobutyraldehyd an Mo- und P-enthaltenden Katalysatoren bei 250 bis 400 °C unter Abkühlen des heißen Reaktionsgases unter 100 °C, Absorbieren der Methacrylsäure in einer mit Wasser betriebenen Absorptionskolonne bei Temperaturen unter 100 °C und teilweise Rückführen in den Oxidationsreaktor nach Zumischen von Methacrolein oder Isobutyraldehyd und Sauerstoff, mit Vorteil hergestellt werden, wenn man dem Reaktionsabgas in den unteren zwei Dritteln der Absorptionskolonne eine Menge an Methacrolein oder Isobutyraldehyd, die der Menge des in der Reaktion verbrauchten Menge des Methacroleins oder Isobutyraldehyd gleich ist, zusammen mit Polymerisationssinhibitoren in flüssiger Form zufügt und aus dem Reaktionsabgas unterhalb der Zuführungsstelle des frischen Methacroleins bzw. Isobutyraldehyds oder nach der Absorptionskolonne einen Seitenstrom abzweigt, aus dem in einer mit Wasser bei Temperaturen unter 10 °C betriebenen Waschkolonne das nicht umgesetzte Methacrolein bzw. Isobutyraldehyd ausgewaschen und als wässrige Lösung auf den Kopf der Absorptionskolonne gegeben wird.

EP 0 297 445 A2